



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0109446
(43) 공개일자 2016년09월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/18 (2006.01) B01J 20/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/186 (2013.01)
B01J 20/3204 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0033826
(22) 출원일자 2015년03월11일
심사청구일자 2015년03월11일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
이용재
서울특별시 양천구 목동서로 100, 306동 504호 (목동, 목동신시가지아파트3단지)
성동훈
서울특별시 종로구 자하문로 260-9, 1동 302호 (부암동, 유원빌라)
이용문
서울특별시 서초구 서초대로78길 44, 1201호 (서초동, 나산스위트)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 12 항

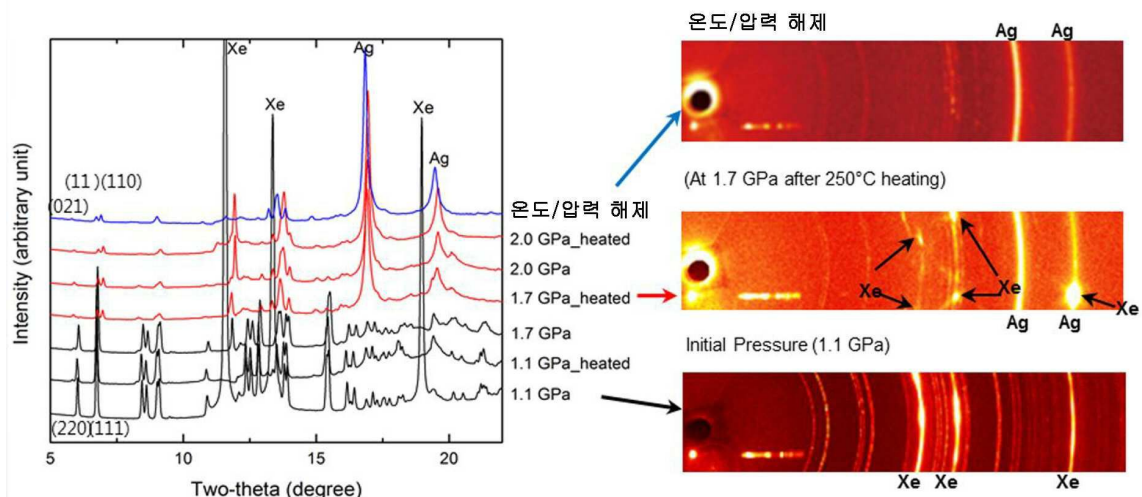
(54) 발명의 명칭 이가은 및 제논이 포함된 제올라이트 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이가은(Ag^{2+}) 및 제논이 포함된 제올라이트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 이가은(Ag^{2+}) 및 제논이 포함된 제올라이트 및 이의 제조방법은 고온 및 고압의 조건에서 제올라이트에 흡착되었던 제논이 상기 조건을 모두 유지하지 아니하여도 쉽게 이탈하지 않는 제올라이트 및 이의 제조방법에 관한 발명이다. 그리하여 고온 및 고압의 조건을 지속적으로 유지할 필요가 없어 제논을 제올라이트에 흡착시킨 후, 유지 관리에 관한 비용이 절감된다. 또한 제논이 흡착된 제올라이트를 가지고 에너지 연구의 프로브로 사용함에 있어서, 완화된 조건하에서 제논의 이탈을 막을 수 있기 때문에 상기 프로브로서의 활용성을 보다 향상시키는 것이 가능하게 된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/3214 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-00408

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌연구실

연구과제명 고압 팽창물질을 이용한 새로운 나노기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2009.07.01 ~ 2018.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

이가 은(Ag^{2+}) 및 제논을 포함하는 제올라이트로서;

상기 제논은 고온 및 고압의 조건으로 상기 제올라이트의 미세세공에 삽입되어 포함되며; 및

상기 이가 은(Ag^{2+})은 상기 제논이 제올라이트에 삽입됨으로 인해 일가 은(Ag^+)이 산화되어 상기 제올라이트에 포함되고;

상기 제논은 제올라이트에 삽입된 후 상기 고온 및 고압 조건이 상온 및 상압 조건으로 해제되어도 이탈하지 아니하며;

상기 상온 및 상압 조건으로 해제된 후 상기 제논은 압력의 변화로는 상기 제올라이트에서 이탈하지 아니하지만, 온도의 변화에 의해 이탈하는 것을 특징으로 하는 이가 은(Ag^{2+}) 및 제논을 포함하는 제올라이트.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제논이 제올라이트에 삽입되는 고온 및 고압의 조건으로서,

상기 고온의 온도는 200-300 °C인 것을 특징으로 하며,

상기 고압의 압력은 1.5-2.0 GPa인 것을 특징으로 하는 이가 은(Ag^{2+}) 및 제논을 포함하는 제올라이트.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 온도의 변화에 의해 상기 제논이 제올라이트에서 이탈하는 온도는 120-150 °C인 것을 특징으로 하는 이가 은(Ag^{2+}) 및 제논을 포함하는 제올라이트.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제올라이트는 $\text{Ag}_{16} \cdot \text{Al}_{16} \cdot \text{Si}_{24} \cdot \text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Ag-나트롤라이트), $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Na-나트롤라이트), $\text{K}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (K-나트롤라이트), $\text{Rb}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Rb-나트롤라이트), 및 $\text{Cs}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Cs-나트롤라이트)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이가 은(Ag^{2+}) 및 제논을 포함하는 제올라이트.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제올라이트는 $\text{Ag}_{16} \cdot \text{Al}_{16} \cdot \text{Si}_{24} \cdot \text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Ag-나트롤라이트)인 것을 특징으로 하는 이가 은(Ag^{2+}) 및 제논을

포함하는 제올라이트.

청구항 6

1) 미세세공을 가진 제올라이트에 고온 및 고압의 조건 아래 상기 제올라이트의 미세세공에는 제논을 삽입하면서 일가 은(Ag^+)을 이가 은(Ag^{2+})으로 산화시키는 단계;

를 포함하고,

상기 제논은 제올라이트에 삽입된 후 상기 고온 및 고압 조건이 상온 및 상압 조건으로 해제되어도 이탈하지 아니하며,

상기 상온 및 상압 조건으로 해제된 후 상기 제논은 압력의 변화로는 상기 제올라이트에서 이탈하지 아니하지만, 온도의 변화에 의해 이탈하는 것을 특징으로 하는 이가 은(Ag^{2+}) 및 제논을 포함하는 제올라이트의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제논이 제올라이트에 삽입되는 고온 및 고압의 조건으로서,

상기 고온의 온도는 200-300 °C인 것을 특징으로 하며,

상기 고압의 압력은 1.5-2.0 GPa인 것을 특징으로 하는 이가 은(Ag^{2+}) 및 제논을 포함하는 제올라이트의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 온도의 변화에 의해 상기 제논이 제올라이트에서 이탈하는 온도는 120-150 °C인 것을 특징으로 하는 이가 은(Ag^{2+}) 및 제논을 포함하는 제올라이트의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 제올라이트는 $\text{Ag}_{16} \cdot \text{Al}_{16} \cdot \text{Si}_{24} \cdot \text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Ag-나트롤라이트), $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Na-나트롤라이트), $\text{K}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (K-나트롤라이트), $\text{Rb}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Rb-나트롤라이트), 및 $\text{Cs}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Cs-나트롤라이트)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이가 은(Ag^{2+}) 및 제논을 포함하는 제올라이트의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 제올라이트는 $\text{Ag}_{16} \cdot \text{Al}_{16} \cdot \text{Si}_{24} \cdot \text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Ag-나트롤라이트)인 것을 특징으로 하는 이가 은(Ag^{2+}) 및 제논을 포함하는 제올라이트의 제조방법.

청구항 11

제1항에 따른 제올라이트를 이용한 제논 흡착 장치.

청구항 12

제1항에 따른 제올라이트를 이용한 제논의 회수방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이가 은(Ag^{2+}) 및 제논이 포함된 제올라이트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 제논(xenon)은 원자번호 54번의 원소로, 원소기호는 Xe이다. 주기율표에서 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar), 크립톤(Kr), 라돈(Rn)과 함께 비활성기체(noble gas)족 또는 희귀 기체 원소(rare gas element)족으로 불리는 18족(8A족: 과거에는 0족이라 하였음)에 속한다. 다른 비활성기체와 마찬가지로, 색, 냄새, 맛이 없고, 1 기압, 실온에서 일원자 분자 기체로 존재한다. 비활성기체 원소들은 그 단어가 의미하듯 화학 반응성이 없는 것으로 여겨져 왔는데, 1962년에 헥사플루오로백금산 제논($\text{Xe}^+[\text{PtX}_6]^-$)이 합성됨으로써 비활성기체도 화합물을 형성할 수 있음을 보여주었다. 지금은 플루오린(F)이나 산소(O)와 결합한 여러 제논 화합물들이 알려져 있으며, 다른 비활성기체 원소들의 화합물들도 확인되었다. 하지만 다른 비활성기체 원소들의 화합물이 확인되었음에도, 비활성기체 중에서는 여전히 제논이 가장 화학 반응성이 높다.

[0003] 한편, 제논은 지구 대기에 부피비로 0.087 ppm($8.7 \times 10^{-6} \%$), 무게비로는 0.40 ppm($4 \times 10^{-5} \%$)로 들어있는 아주 희귀한 기체이다. 공기에 들어있는 전체 비활성 기체는 부피로 1 % 미만인데, 아르곤이 0.934 %, 네온이 0.00182 %, 헬륨이 0.000524 %, 크립톤이 0.000114 %, 그리고 제논이 0.0000087 % 들어있으며, 라돈은 반감기가 짧은(가장 긴 동위원소가 3.8 일) 방사성 원소로 아주 극미량 들어있다. 제논은 태양계 전체에서는 무게로 약 $1.56 \times 10^{-6} \%$ 를 차지하는데, 태양 자체에서는 비교적 희귀하나 화성 대기에는 지구와 비슷한 농도로 들어있고, 목성에는 태양에서보다 약 2.7 배 높은 농도로 있다.

[0004] 이렇게 제논은 다른 비활성기체에 비해 화학 반응성이 높으면서, 대기중의 함량이 낮은 비활성기체에 해당한다. 그런데 이렇게 높은 제논의 반응성은 그것의 대기 중 함량이 네온, 아르곤 및 크립톤에 비해 20 배 정도 낮은 이유로도 예상되고 있다. 즉, 제논의 반응성이 다른 비활성기체에 비해 높기 때문에 특정 조건 하에서 제논이 가용화되어 광물 내에 포획되기 때문이라는 것이다.

[0005] 한편, 과거의 다수 연구에서는 미세세공을 보유한 제올라이트에 제논을 흡착하기 위해 많은 연구가 있었다. 즉, 제올라이트의 미세세공에 제논을 삽입하고 격리시키는 것에 관한 연구들이었다. 이렇게 제올라이트에 흡착된 제논은 미세세공 물질의 흡착 부위의 에너지 연구를 위한 프로브로 사용되었다. 이러한 연구들을 통해 제논을 제올라이트에 삽입하기 위한 조건은 고온 및 고압의 조건하에서 이뤄지는 것이었으며, 또 다시 압력 및 온도를 가역적으로 변경시키게 되면 제논이 쉽게 이탈하여 프로브로서 활용이 어렵다는 문제점이 있었다. 즉, 상기 프로브로 계속 활용하기 위해서는 고온 및 고압의 조건을 계속 유지하여야 한다는 문제점이 있었다.

[0006] 한편, 본 발명과 관련된 선행기술문헌으로는 대한민국 공개특허 제10-2012-0049330호(특허문헌 1)가 있다. 이러한 특허문헌 1은 4.5Å 이상 7.3Å 이하의 세공 직경을 갖는 제올라이트를 주성분으로 하면서 제논을 흡착할 수 있는 흡착제에 관한 발명이다. 하지만, 상기 특허문헌 1에서도 온도와 압력간의 관계가 비가역적인 관계에서 제논을 탈리시키는 것에 관하여는 어떠한 개시 또는 암시조차 되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 대한민국 공개특허 제10-2012-0049330호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 고온 및 고압의 조건을 동시에 계속 유지하지 아니하여도 제올라이트에 흡착된 제논이 쉽게 이탈하지 않는 제올라이트를 개발하는 것이다. 즉, 제올라이트에 부착된 제논이 흡착시 온도 및 압력 조건을 변경하게 되면 가역적으로 이탈하는 문제점을 해결하고, 고온 및 고압의 조건을 모두 계속적으로 유지하지 아니하여도 제올라이트 입자에서 제논이 쉽게 이탈하지 않게 하여, 미세세공의 흡착부위에 관한 에너지 연구의 프로브로서 활용성을 높이는 것이 목적이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 위와 같은 과제를 해결하기 위한 본 발명의 한 특징에 따른 제올라이트는
- [0010] 이가 은(Ag^{2+}) 및 제논을 포함하는 제올라이트로서;
- [0011] 상기 제논은 고온 및 고압의 조건으로 상기 제올라이트의 미세세공에 삽입되어 포함되며;
- [0012] 상기 이가 은(Ag^{2+})은 상기 제논이 제올라이트에 삽입됨으로 인해 일가 은(Ag^+)이 산화되어 상기 제올라이트에 포함되고; 및
- [0013] 상기 제논은 제올라이트에 삽입된 후 상기 고온 및 고압 조건이 상온 및 상압 조건으로 해제되어도 이탈하지 아니하며;
- [0014] 상기 상온 및 상압 조건으로 해제된 후 상기 제논은 압력의 변화로는 상기 제올라이트에서 이탈하지 아니하지만, 온도의 변화에 의해 이탈하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 제올라이트의 제조방법은
- [0016] 1) 미세세공을 가진 제올라이트에 고온 및 고압의 조건 아래 상기 제올라이트의 미세세공에는 제논을 삽입하면서 일가 은(Ag^+)을 이가 은(Ag^{2+})으로 산화시키는 단계;
- [0017] 를 포함하고,
- [0018] 상기 제논은 제올라이트에 삽입된 후 상기 고온 및 고압 조건이 상온 및 상압 조건으로 해제되어도 이탈하지 아니하며,
- [0019] 상기 상온 및 상압 조건으로 해제된 후 상기 제논은 압력의 변화로는 상기 제올라이트에서 이탈하지 아니하지만, 온도의 변화에 의해 이탈하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 이가은 및 제논이 포함된 제올라이트 및 이의 제조방법은 고온 및 고압의 조건에서 제올라이트에 흡착되었던 제논이 상기 조건을 모두 유지하지 아니하여도 쉽게 이탈하지 않는 제올라이트 및 이의 제조방법에 관한 발명이다. 그리하여 고온 및 고압의 조건을 지속적으로 유지할 필요가 없어 제논을 제올라이트에 흡착시킨 후, 유지 관리에 관한 비용이 절감된다. 또한 제논이 흡착된 제올라이트를 가지고 에너지 연구의 프로브로 사용함에 있어서, 완화된 조건하에서 제논의 이탈을 막을 수 있기 때문에 상기 프로브로서의 활용성을 보다 향상

상시키는 것이 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 하기 실시예에 따라 Xe가 제올라이트에 흡착된 결과를 측정하여 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 및 비교예에서 온도/압력을 해제한 경우 Xe 또는 Kr이 계속적으로 흡착한 상태로 유지되는지 여부를 측정하여 나타낸 것이다.

도 3은 실시예에서 온도/압력을 해제한 후, 다시 온도를 변경시키는 경우 Xe가 이탈하는지 여부를 측정한 것이다

도 4는 실시예에 따른 제올라이트에서 표면에 Ag 이온의 변화 양상을 측정하여 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이에 본 발명자들은 제올라이트에 흡착된 제논이 고온 및 고압의 두 가지 조건을 모두 지속적으로 유지하지 아니하여도 쉽게 이탈하지 않는 제올라이트를 개발하기 위하여 예의 연구 노력한 결과, 본 발명에 따른 이가 은(Ag^{2+}) 및 제논이 포함된 제올라이트 및 이의 제조방법을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0023] 구체적으로 본 발명에 따른 제올라이트는

[0024] 이가 은(Ag^{2+}) 및 제논을 포함하는 제올라이트로서;

[0025] 상기 제논은 고온 및 고압의 조건으로 상기 제올라이트의 미세세공에 삽입되어 포함되며;

[0026] 상기 이가 은(Ag^{2+})은 상기 제논이 제올라이트에 삽입됨으로 인해 일가 은(Ag^+)이 산화되어 상기 제올라이트에 포함되고; 및

[0027] 상기 제논은 제올라이트에 삽입된 후 상기 고온 및 고압 조건이 상온 및 상압 조건으로 해제되어도 이탈하지 아니하며;

[0028] 상기 상온 및 상압 조건으로 해제된 후 상기 제논은 압력의 변화로는 상기 제올라이트에서 이탈하지 아니하지만, 온도의 변화에 의해 이탈하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 이렇게 이가 은(Ag^{2+})과 제논을 포함하는 제올라이트에서, 상기 제논은 제올라이트에 존재하는 미세세공에 흡착하는 방식으로 포함되게 된다. 즉, 상기 제올라이트의 미세세공에 제논이 삽입되어 포함된다. 또한 상기 제논이 미세세공의 표면에 흡착하면서 일가 은(Ag^+)이 산화되어 이가 은(Ag^{2+})이 제올라이트에 포함되게 된다.

[0030] 한편, 이렇게 제논이 제올라이트에 삽입되기 위해서는 고온 및 고압의 조건이 동시에 충족되어야 한다. 본 발명에서는 상기 제논이 제올라이트의 미세세공에 삽입되기 위한 바람직한 조건으로서 고압의 조건은 1.5-2.0 GPa인 것이 바람직하며, 고온의 조건은 200-300 °C의 조건인 경우에 상기 제논이 제올라이트의 미세세공에 흡착하여 삽입되게 된다. 또한 상기 고온 및 고압의 조건이 동시에 충족되어야만 상기 제논이 제올라이트의 미세세공 표면에 안정적으로 흡착하게 된다.

[0031] 또한 상기 고온의 조건은 2-6 °C/min의 속도로 가온하여 이루어지는 것이 바람직하며, 상기 고압의 조건은 0.01-0.05 GPa/min.의 속도로 가압하여 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 범위와 같은 속도로 가온 및 가압하는 것이 보다 안정적이면서 효과적으로 제논을 제올라이트에 흡착시키게 된다.

[0032] 한편, 상기 제논이 삽입되는 상기 제올라이트의 미세세공 크기는 바람직하게는 2.0-10.0 Å일 수 있다.

[0033] 한편, 본 발명과 달리 이전의 종래 기술에서는 제올라이트의 미세세공에 제논을 삽입하기 위한 선행 연구들이 있었으나, 흡착에 필요한 상기 고온 및 고압의 조건 중 하나만이라도 이를 유지하지 못하는 경우에는 상기 제논이 제올라이트의 미세세공 표면에서 이탈하게 되는 문제점이 있었다. 즉, 상기 고온 및 고압의 조건이 동시에 유지되지 못하는 경우에는 제논이 가역적으로 이탈하는 문제점이 있었다. 이는 다른 비활성기체인 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 라돈 등이 제올라이트의 미세세공에 삽입되는 경우에도 마찬가지로 쉽게 이탈하는 문제점이 있

었다. 비록 제논 이외의 비활성기체에서도 제논이 제올라이트에서 가역적으로 이탈하는 문제와 유사한 문제가 있다 하더라도, 다른 비활성기체는 어차피 화학 반응성이 높지 않기 때문에 이러한 이탈을 막기 위한 지속적인 연구가 이뤄지기 어려웠다. 하지만 제논에서는 다른 비활성기체들에 비해 높은 화학 반응성을 가지기 때문에 제올라이트에 제논이 보다 온화한 조건 아래에서 계속 흡착된 상태를 유지하는 것이 가능하게 된다면, 제올라이트 등의 광물 내에서 화학 반응하는 양상을 관찰하는 것이 가능하고, 지구 대기상에 다른 기체들보다 제논의 함량이 현저하게 적은 이유를 밝히는데 많은 도움을 줄 수 있다. 특히, 상기 제논이 제올라이트에 있는 미세세공의 에너지 부위를 연구하는 프로브로서 활용되는데, 이러한 프로브로서의 활용도를 현저히 향상시키는 것이 가능하게 된다.

[0034] 이러한 문제 의식 아래에서, 본 발명자들은 본 발명에 따른 제올라이트를 개발하기 위해 연구하였으며, 상기 구조 및 구성을 지닌 제올라이트를 발명하였다.

[0035] 상기 본 발명에 따른 제올라이트에서 상기 범위의 고온 및 고압 조건 아래 제논이 제올라이트의 미세세공에 흡착하게 되며, 또한 제올라이트 미세세공 표면에 존재하는 일가 은(Ag^+)이 이가 은(Ag^{2+})으로 산화되게 된다. 한편, 이 과정에서 환원된 나머지 은 금속(Ag^0)은 제올라이트 외부에 나노미터 크기로 침전된다. 한편, 이렇게 이가 은이 산화되어 제올라이트 내부에 남게 되면, 환원성이 강해서 타 이온을 산화시킬 수 있는 산화제 또는 산화촉매제로서의 역할을 기대할 수 있다.

[0036] 그리고 본 발명에 따른 제올라이트는 상기 조건에서 흡착된 제논이 상기 조건을 계속 유지하여야만 흡착의 상태도 유지되는 것은 아니다. 구체적으로는 흡착에 적용되었던 고압의 압력을 흡착 후 변화시킨다 하여도 흡착된 제논이 제올라이트에서 이탈하는 것은 아니다. 즉, 고압의 조건에서 압력을 상압으로 감소시킨다 하더라도 흡착된 제논이 이탈하는 것은 아니다. 또한, 흡착시 적용되었던 고온의 온도를 상온으로 감소시킨다 하더라도 흡착된 제논이 이탈하는 것이 아니다. 즉, 흡착시 가해졌던 온도/압력 조건(고온 및 고압의 조건)이 소멸되어 상온 및 상압으로 해제되더라도 제논은 제올라이트 미세공 내부에 흡착된 채로 유지된다. 이렇게 온도 및 압력 조건이 소멸되어 상온 및 상압으로 해제된 후, 상기 제논은 온도의 변화에 의하여 상기 흡착된 제올라이트의 미세세공 내부에서 이탈하게 된다. 이때 보다 구체적으로는 온도를 다시 상승시키는 경우에 제올라이트에서 제논이 이탈하게 되는데, 상온 및 상압으로 해제된 후 제논의 이탈을 가능하게 하는 온도의 변화는 상온 및 상압에서 120-150 °C의 온도로 변화시키는 것이다. 이렇게 흡착된 제논이 이탈할 수 있는 온도 범위로 가열하게 되면, 상기 제논은 제올라이트의 미세세공 내부에서 이탈할 수 있으며, 온도를 상기 범위를 벗어난 상태로 유지하는 경우에는 압력을 아무리 변화시켜도 흡착된 제논이 이탈하지 않는다. 이럴 경우, 흡착된 제논이 제올라이트에서 이탈될 확률은 종래 기술에 비해 현저히 감소하게 되며, 압력의 변화는 제논의 이탈에 큰 영향을 미치지 못한다.

[0037] 한편, 이러한 온도로 변화시키는 경우에는 압력의 변화 또는 압력의 유지에 상관 없이 비가역적으로 상기 제논이 제올라이트 미세세공의 표면에서 이탈하게 되는 것이다. 상기 제논의 이탈을 위한 온도가 120 °C 미만인 경우에는 온도가 지나치게 낮아 제논의 활동성에 영향을 줄 수 없어 바람직하지 않다.

[0038] 한편, 이렇게 고온 및 고압의 조건으로 흡착시킨 후, 고온 및 고압 조건을 제거하였으며, 상온 및 상압 하에서 제논이 안정하게 흡착하는 것을 가능하게 하는 제올라이트로서, 온도의 변화만으로 상기 흡착된 제논을 이탈시키는 것이 가능한 제올라이트에는 $\text{Ag}_{16} \cdot \text{Al}_{16} \cdot \text{Si}_{24} \cdot \text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Ag-나트롤라이트), $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Na-나트롤라이트), $\text{K}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (K-나트롤라이트), $\text{Rb}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Rb-나트롤라이트), 및 $\text{Cs}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Cs-나트롤라이트)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다. 또한 압력의 변화에는 상관 없이 온도의 변화만으로 제논을 이탈시키는 것이 가능한 더욱 바람직한 제올라이트는 $\text{Ag}_{16} \cdot \text{Al}_{16} \cdot \text{Si}_{24} \cdot \text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Ag-나트롤라이트)인 것이 가장 바람직하다. 이렇게 상기 제올라이트가 $\text{Ag}_{16} \cdot \text{Al}_{16} \cdot \text{Si}_{24} \cdot \text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Ag-나트롤라이트)인 경우에는 고온 및 고압하에서 미세세공에 흡착된 제논이 온도 및 압력의 해제 후에도 상온 및 상압 하에서 안정하게 되고, 제논 삽입 후 미세공 내의 일가 은(Ag^+)이 산화하여 이가 은(Ag^{2+})이 포함되게 된다. 이후 미세공 내에 흡착된 제논은 압력의 변화에는 상관 없이 온도의 변화에 의해 이탈하게 된다.

[0039] 결국, 본 발명에 따른 제올라이트는 고온 및 고압 하에서 제올라이트 미세세공 내부에 상기 제논이 흡착하는 방식으로 삽입되고, 이후 고온 및 고압의 조건을 해제시킴에 관계없이 쉽게 이탈하지 아니하므로, 대기중에서 다른 비활성기체에 비해 제논의 함량이 적은 이유를 밝히는데 중요한 단서로 기능할 수 있으며, 삽입된 제논을 가지고 미세세공의 에너지 부위 연구 프로브로 활용하는데 있어 비용절감이나 관리 측면에서 보다 유리하게 활용

도를 높일 수 있다.

- [0040] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 이가온 및 제논을 포함하는 제올라이트의 제조방법은
- [0041] 1) 미세세공을 가진 제올라이트에 고온 및 고압의 조건 아래 상기 제올라이트의 미세세공에는 제논을 삽입하면서 일가 은(Ag^+)을 이가 은(Ag^{2+})으로 산화시키는 단계;
- [0042] 를 포함하고,
- [0043] 상기 제논은 제올라이트에 삽입된 후 상기 고온 및 고압 조건이 상온 및 상압 조건으로 해제되어도 이탈하지 아니하며,
- [0044] 상기 상온 및 상압 조건으로 해제된 후 상기 제논은 압력의 변화로는 상기 제올라이트에서 이탈하지 아니하지만, 온도의 변화에 의해 이탈하는 것을 특징으로 한다.
- [0045] 상기 제올라이트의 미세세공 크기는 바람직하게는 2.0-10.0 Å일 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 상기 제조방법에 의해 제조된 제올라이트는 고온 및 고압 조건이 상온 및 상압 조건으로 해제되더라도 제올라이트의 미세세공 내부에서 이탈하지 않는다. 또한 상기 상압 및 상압 조건으로 해제된 후에는 온도의 변화에 의해서만 상기 제논이 제올라이트의 미세세공으로부터 이탈할 뿐이며, 압력의 변화에는 이탈하지 않는다. 이럴 경우, 흡착된 제논이 제올라이트에서 이탈될 확률은 종래 기술에 비해 현저히 감소하게 되며, 압력의 변화는 제논의 이탈에 큰 영향을 미치지 못한다.
- [0047] 그리하여 본 발명에 따른 제조방법에 의하여 제조된 제올라이트는 삽입된 제논이 삽입시 가해진 고온 및 고압 조건을 해제하더라도 이탈하지 아니하므로, 대기중에서 다른 비활성기체에 비해 제논의 함량이 적은 이유를 밝히는데 중요한 단서로 기능할 수 있으며, 삽입된 제논을 가지고 미세세공의 에너지 부위 연구 프로브로 활용하는데 있어 비용절감이나 관리 측면에서 보다 유리하게 활용도를 높일 수 있다.
- [0048] 한편 상기 제논이 제올라이트에 삽입되는 고온 및 고압의 조건으로서, 상기 고온의 온도는 200-300 °C인 것을 특징으로 하며, 상기 고압의 압력은 1.5-2.0 GPa인 것을 특징으로 한다. 또한 상기 고온의 조건은 2-6 °C/min의 속도로 가온하여 이루어지는 것이 바람직하며, 상기 고압의 조건은 0.01-0.05 GPa/min.의 속도로 가압하여 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0049] 또한 고온 및 고압의 조건에서 상온 및 상압 조건으로 해제한 후, 흡착된 제논을 제올라이트에서 이탈시키기 위해서는 압력의 변화와는 상관 없이 온도를 변화시켜 이탈시킬 수 있다. 그리고 이렇게 온도를 변화시켜 제논을 이탈시키는 것이 가능한 범위는 120-150 °C의 온도로 변화시키는 경우 제논이 이탈할 수 있어 바람직하다.
- [0050] 또한 상기 제올라이트는 $\text{Ag}_{16} \cdot \text{Al}_{16} \cdot \text{Si}_{24} \cdot \text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Ag-나트롤라이트), $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Na-나트롤라이트), $\text{K}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (K-나트롤라이트), $\text{Rb}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Rb-나트롤라이트), 및 $\text{Cs}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Cs-나트롤라이트)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 $\text{Ag}_{16} \cdot \text{Al}_{16} \cdot \text{Si}_{24} \cdot \text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Ag-나트롤라이트)인 것이 압력의 변화와는 상관 없이 온도의 변화만으로 제논이 이탈할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 장치는 본 발명에 따른 상기 제올라이트를 이용하여 제논을 흡착하는 장치에 관한 것이다. 이러한 장치를 이용하여 극미량의 비활성기체인 제논을 격리하는 것이 가능하며, 제논이 흡착된 제올라이트 표면의 에너지 준위를 연구하는 것이 가능하다. 또한 이러한 흡착된 제올라이트를 가지고 제올라이트 내에서 제논의 화학 반응 양상을 연구하는 것이 가능하다. 또한 이렇게 본 발명에 따른 제논이 삽입된 제올라이트를 이용하여 에너지 준위를 연구하게 되면, 대기 중에 다른 기체의 함량보다 제논의 함량이 극히 미량인 이유를 밝힐 수 있는 중요한 단서가 된다.
- [0052] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 제논 회수방법은 본 발명에 따른 상기 제올라이트를 이용하여 제논을 회수하는 것이다. 이렇게 본 발명에 따른 제올라이트를 이용하는 경우 비가역적으로 제논이 이탈되기 때문에 보다 온화한 조건 아래에서 극미량의 기체인 제논을 회수하는 것이 가능하게 된다.

[0053] 이하 본 발명을 바람직한 실시예를 참고로 하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 실시예

[0055] 가열로에 다수의 미세세공을 가진 제올라이트인 Ag-NAT($\text{Ag}_{16} \cdot \text{Al}_{16} \cdot \text{Si}_{24} \cdot \text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, Ag-나트롤라이트)를 투입한 후, 1.7 GPa와 250 °C의 조건에서 제논 가스를 주입하였다. 이때 이러한 압력은 약 0.025 GPa/min. 속도로 가압하였으며, 온도는 약 4 °C/min. 의 속도로 가온하였다(총 가압/가온 시간 = 약 1 시간). 이렇게 가압 및 가온하면서 상기 Ag-NAT의 미세세공에 제논을 흡착시켰다.

[0056] 한편, 도 1은 제논을 압력 전달 매체로서 사용하여 측정된 압력 및 온도에 따른 Ag-NAT의 싱크로트론 XRD 패턴 변화이다. 이러한 도 1을 보다 구체적으로 살펴보면 도 1의 a는 흑색, 적색, 녹색, 청색은 각각 여러 P/T 조건 하 및 압력 해제 후의 Ag-NAT의 XRD 패턴이다. 또한 도 1의 b는 본 실시예와 같은 압력과 온도에서의 XRD 이미지인데, 압력이 증가함에 따라 Xe와 Ag의 회절환이 나타난다. 또한 도 1의 c는 Xe(흑색) 및 Kr(적색)을 압력전달 매체(PTM)로 사용한 경우 압력에 따른 Ag-NAT 단위셀 부피의 변화이다. 최초의 사방정계 상의 부피와의 비교를 위해 단사정계 상의 부피를 080(골격)으로 정규화하였다. 예측 표준편차는 도식한 것보다 작았다. Kr의 경우와 달리 Xe를 매체로 사용하였을 때 압력 해제 후 부피가 증가하는 것으로부터 Ag-NAT 내로의 Xe 흡착이 비가역적임을 알 수 있었다.

[0057] 비교예

[0058] Xe 가스 대신에 Kr 가스를 주입하여 Ag-NAT에 Kr을 흡착시킨 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법을 사용하였다.

[0059] 실험예

[0060] <실험예 1: 가압 및 가온시 제올라이트에 실시예에 따른 Xe의 흡착 여부 측정>

[0061] 상기 실시예를 가지고 제올라이트에 Xe가 제대로 흡착하는지를 확인하는 실험을 진행하였다. 이의 실험은 방사광 엑스선 회절분석 방법으로 진행하였으며, 이의 결과는 하기 도 1로 나타내었다. 즉, 하기 도 1은 상기 실시예에서 Xe이 흡착된 Ag-NAT의 X선 회절선 변화 양상(도 1의 a)과 측정 이미지(도 1의 b)를 나타낸 것이다.

[0062] 하기 도 1을 보다 구체적으로 살펴보면, 최초 1.1 GPa 의 Xe분자 압력하에서 Xe은 압력에 의해 고체결정화 되어 Xe XRD 패턴이 Ag-NAT 패턴과 함께 나타나고 압력/온도를 약 1.7 GPa, 250 °C 로 변화 시켰을 때 온도에 의해 액화된 Xe의 Ag-NAT 미세공 내부로의 유입에 의해 Ag-NAT의 회절선이 사방정계에서 단사정계로 변화하는 모습이 관찰되었다. 또한 제논 유입을 위해 가해진 온도/압력이 해방된 이후에도 Ag-NAT의 회절선은 여전히 변화된 단사정계로 남아 있음을 확인 할 수 있으며, 추가적으로 Xe 유입에 의해 생성된 0가의 Ag 나노 입자가 공존하고 있음을 확인 할 수 있다.

[0063] <실험예 2: 흡착을 위해 가해진 압력 및 온도 조건을 동시에 해제시키는 경우 제올라이트로부터 실시예에 따른 Xe 또는 비교예에 따른 Kr이 이탈하는지 여부>

[0064] 상기 실험예 1의 실험을 마친 후, 곧바로 온도와 압력을 동시에 해제시키는 경우 Xe 또는 Kr가 제올라이트로부터 이탈하는지 여부를 확인하였다. 이때 온도는 약 -4 °C/min. 로 점차 변경시켰으며, 압력은 약 -0.025 GPa/min. 로 상온/상압까지 점차 변경시켰다. 또한 실험 방법은 Ag-NAT 에 Xe 분자압 또는 Kr 분자압을 이용하는 방법으로 실험을 진행하였다. 즉, 상온 및 상압이 될 때까지 흡착을 위해 외부에서 변경시킨 온도 및 압력 조건을 해제한 것이다. 그리고 이렇게 온도 및 압력 조건을 해제한 경우, 여전히 실시예에서의 Xe 또는 비교예

에서의 Kr이 안정적으로 흡착하고 있는지를 측정하였다. 그리하여 이의 결과는 하기 도 2로부터 확인할 수 있다.

[0065] 하기 도 2를 보다 구체적으로 살펴보면, 하기 도 2의 그래프에 표기된 것과 같이 실시예(Ag-NAT in Xe PTM)의 경우인 Xe 분자는 Ag-NAT 내부로의 유입되고 나서, 유입을 위해 가해진 온도/압력이 상온/상압으로 해제된 이후에도 지속적으로 Ag-NAT 미세공 내부에 남아 있는 결과를 확인할 수 있어 비가역적으로 유입됨을 보여주고 있다. 반면에 비교예(Ag-NAT in Kr PTM)의 경우인 Kr 분자는 온도/압력 유도에 의해 Ag-NAT 구조의 부피변화를 야기시키기는 하지만, 유도를 위해 가해진 온도/압력이 상온/상압으로 해제된 이후에는 미세공 밖으로 탈출하여 사라지고, Ag-NAT의 구조의 형태와 체적을 원래 상태로 돌려 놓는 가역적 변화를 보여주고 있다.

[0066] **<실험예 3: 가온 및 가압하여 형성되었던 온도 및 압력 조건을 상온/상압까지 완전히 해제한 후, 다시 온도를 변경시키게 되면 실시예에서 흡착되었던 Xe가 제올라이트로부터 이탈하는지 여부>**

[0067] 한편, 상기 실험예 2의 실험을 마친 후, 다시 압력을 고정시킨 상태에서 온도만을 변화시키는 경우 실시예에서 흡착된 Xe가 제올라이트로부터 이탈하는지 여부를 확인하였다. 이때 온도는 상온 상태에서부터 약 150 ℃까지 분당 약 2.5 ℃의 속도로 상승시켰다. 한편, 이렇게 온도를 다시 상승시키는 경우 실시예에서 흡착하였던 Xe가 이탈하는지에 관한 결과는 하기 도 3을 통해 확인할 수 있었다.

[0068] 하기 도 3을 보다 구체적으로 살펴보면, 제논이 유입되어 있는 Ag-NAT는 단사정계의 회절선 분포를 보이지만, 약 150 ℃의 가열에 의해 Xe 분자가 이탈되었고, 이렇게 Xe가 이탈한 후에는 원래의 형태인 사방정계의 대칭성을 보이는 것으로 확인되었다. 또한 도 3의 b는 가열에 의한 Xe 분자의 양적 변화 비교를 위해 XRF 측정을 실시하여 얻어진 결과이다. 이에 의하면 초기에 XRF 형광 스펙트럼에 보여지는 것처럼 Xe 분자의 L셸의 형광선이 보여진다. 이러한 형광선의 양은 가열이 시작되면 조금씩 줄어들었으며, 약 150 ℃의 온도에서는 완전히 소멸하여 Xe가 남아 있지 않은 것으로 측정된다. 또한 도 3의 c는 측정된 형광선의 적분면적을 온도 변화에 따라 표기한 결과이다. 이에 의하면 약 120 ℃의 온도까지 오차범위 내에서 미세량으로 존재하던 Xe 분자는 약 150 ℃의 온도가 가열되었을 때 완전히 측정한계 밑으로 표기되어 제거된 것으로 확인되었다.

[0069] 이러한 실험 결과로부터 확인할 수 있는 바와 같이 실시예의 경우에는 상기 실험예 2에 따라 온도 및 압력 조건을 해제한 후, 다시 온도를 상승시키게 되면 약 120 ℃가 되는 부분부터 Xe이 제올라이트로부터 이탈함을 확인하였다.

[0070] 이러한 결과를 통해 상기 실험예 2에 의해 온도 및 압력 조건을 제거하더라도 비교예와는 달리 비가역적으로 Xe가 회수되며, 이렇게 회수된 Xe에 다시 120-150 ℃로 온도를 상승시키게 되면 흡착되었던 Xe이 제올라이트로부터 이탈함을 확인하였다.

[0071] 한편, 하기 도 4는 제논 분자의 비가역적 유입에 의한 Ag 양이온의 원자가 변화 양상을 EPR 스펙트럼을 통해 분석한 결과이다.

[0072] 이러한 도 4를 보다 구체적으로 살펴보면 초기상태의 Ag-NAT는 1가의 Ag^+ 양이온을 내부에 포함하고 있고, 이러한 1가의 Ag^+ 양이온은 전자 스핀의 상자성을 띄지 않기 때문에 EPR 스펙트럼이 나타나지 않는다. 반면, 온도/압력에 의해 Xe 분자가 유입된 후 온도/압력을 해방시킨 Ag-NAT-Xe의 경우 내부에 기존재 하던 1가의 Ag^+ 양이온이 2가의 Ag^{2+} 양이온으로 변화하게 되고, 동시작용으로 생성된 0가의 Ag 나노입자가 Ag-NAT 외부에 침전되게 된다. 그래프에 도시된 것과 같이, 온도/압력 처리후의 Ag-NAT-Xe은 0가와 2가 원자가의 Ag 양이온이 동시에 측정된다. 이 시료를 Xe 이탈을 위해 약 150 ℃ 이상의 가열 처리를 하게 되면 Xe 분자는 모두 이탈되지만, 0가와 2가의 Ag 양이온은 그대로 남아 존재하게 된다.

[0073] 결국, 상기 실험예 1 내지 실험예 3을 통해 실시예와 같이 가온 및 가압하여 제올라이트에 Xe를 흡착시키게 되면, 가온 및 가압으로 형성되었던 온도 및 압력 조건을 지속적으로 유지하지 않더라도 흡착되었던 Xe가 이탈하지 않아 Xe의 비가역적인 회수가 가능함을 확인하였으며, 더불어 여기에 다시 특정 수준까지 온도를 상승시키게 되면 흡착되었던 Xe의 이탈이 가능함을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 본 발명에 따른 실시예의 제올라이트와

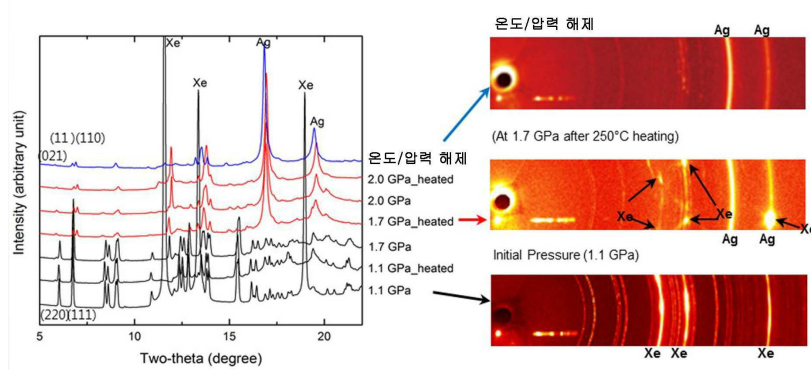
같이 Xe을 흡착시키고, 실험에 2 및 실험에 3과 같이 온도와 압력 조건을 필요에 따라 적절히 변경시키게 되면, Xe의 흡착과 이탈을 자유롭게 조절하는 것이 가능함을 확인하였다. 그리하여 이를 통해 상기 실시예의 제올라이트는 제논 가스의 지속적인 저장체로 활용하는 것이 가능하며, 에너지 연구의 프로브로서 활용하는 것도 가능하고, 극소량의 제논 가스를 원하는 양만큼 이탈시켜 적절한 시기에 적절한 속도로 활용하는 것이 가능하게 된다. 반면에 상기 비교예와 같은 경우에는 가온 및 가압하여 형성된 온도 및 압력 조건을 지속적으로 유지시켜주지 않는다면 Kr이 계속적으로 흡착되지 않았으며, 결국에는 Kr 가스는 흡탈착을 조절하는 방식으로 적절하게 활용하는 것이 불가능하였다.

[0074]

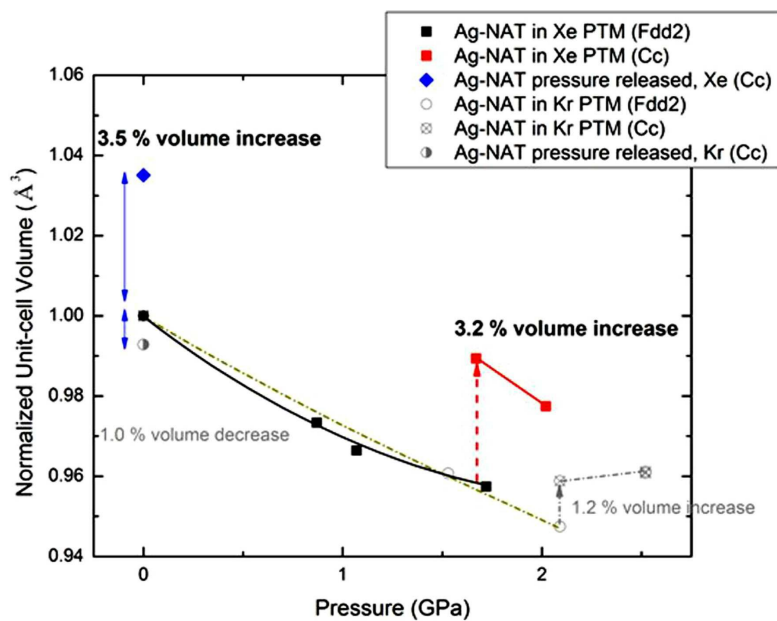
상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 기술 사상 범위 내에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고, 이 또한 첨부된 특허 청구 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면

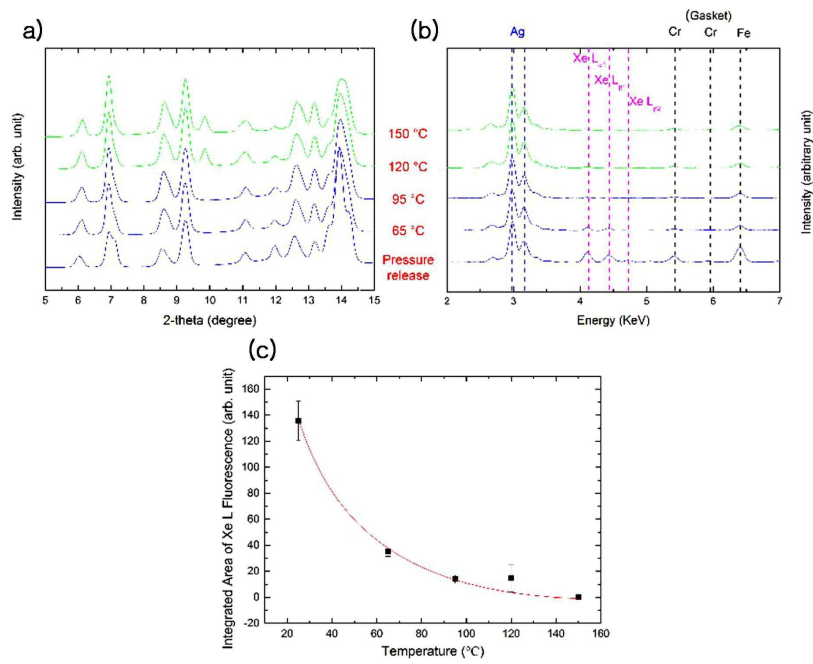
도면1



도면2



도면3



도면4

